Beiträge zur Kenntnis des p-Nitro-o-Kresols und 3,5-Dinitro-o-Kresols.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl. Ing. **Ernst Hartwig**

aus Schalkhausen.

Referent:

Prof. Dr. Gustav Schultz.

Koreferent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der Annahme der Dissertation: 19. Juli 1913.

München 1913.

Buchdruckerei Ernst Fröhlich, Luisenstr. 71.

Beiträge zur Kenntnis des p-Nitro-o-Kresols und 3,5-Dinitro-o-Kresols.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Dipl. Ing. **Ernst Hartwig**

aus Schalkhausen.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Koreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der Annahme der Dissertation: 19. Juli 1913.

München 1913.

Buchdruckerei Ernst Fröhlich, Luisenstr. 71.

Meinem lieben Vater in Dankbarkeit
gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Gustav Schultz im chem. tech. Laboratorium der k. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung und Anregung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das o-Kresol ist eines der drei isomeren Kresole, die sich im Steinkohlenteer finden. Bei Fraktionierung des Teeres findet es sich im Mittelöl, das ungefähr zwischen 170° und 230° überdestilliert. Es wird in Mischung mit den beiden anderen isomeren Kresolen als Nebenprodukt bei der Herstellung von Phenol[1]) gewonnen. Dieses Kresolgemisch bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 190—210°. Da die Siedepunkte der drei Kresole jedoch sehr nahe bei einander liegen, so ist eine scharfe Trennung durch fraktionierte Destillation im allgemeinen nicht möglich. Auch ist das Mischungsverhältnis der drei Isomeren nicht in allen Fällen das gleiche.

Da die Kresole jedoch im Zustande der Reinheit ein unentbehrliches Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten geworden sind, so fällt auch ihre Reinherstellung in das Arbeitsgebiet der Teerdestillation und wird von der Firma Raschig in Ludwigshafen schon im Grossen ausgeführt.

Das o-Kresol lässt sich nach Raschig[2]) infolge der grösseren Siedepunktsdifferenzen aus dem Kresolgemisch durch vorsichtiges und oft wiederholtes Destillieren in besonders wirksamer Kolonnenapparaten annähernd rein herausfraktionieren; da aber sein Siedepunkt wieder dem des Phenols unmittelbar benachbart ist, so finden sich im Teer -o-Kresol auch kleine Mengen von diesem p- und

---

[1]) Williamson, A. 92, 319.
Schotten, Tiemann B. 11, 783.
Schulze B. 20, 410.

[2]) Z. f. angew. Chem. 1900, S. 759.

m-Kresol lassen sich aber auf keinen Fall auf diese Weise trennen, denn ihre Siedepunkte liegen nur einen Grad auseinander.

In der Technik wurden mehrere durch Patent geschützte chemische Trennungsmethoden der drei Kresole ausgearbeitet.

Das erste derartige Verfahren stammt von Riehm[3]) Es beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Baryumverbindungen. Das durch wiederholte Destillation möglichst gereinigte Phenol- und Kresolgemisch versetzt man in der Wärme mit soviel Wasser und Barythydrat, als zur Lösung und Neutralisation nötig sind. Die Löslichkeit der verschiedenen Baryumsalze ist folgende:

Phenolbaryum löst sich in 40%, o-Kresolbaryum in 150%, während p-Kresolbaryum sich in 325% seines Gewichtes Wasser von 100° löst. Das m-Kresolbaryum hingegen bleibt in der Mutterlauge infolge seiner leichten Löslichkeit zurück. Man kann auch eine succesive Fällung vornehmen, wobei zunächst Phenol, dann o-Kresol, schliesslich p-Kresol in Form des Baryumsalzes ausgeschieden werden, während m-Kresolbaryum in Lösung bleibt.

Nach einem neueren Verfahren[4]), das in der chemischen Fabrik Ladenburg ausgearbeitet wurde, verwendet man an Stelle des Barythydrates Kalkmilch.

Die Farbwerke vorm. Bayer in Elberfeld[5]) fügen zur Trennung von o- und p-Kresol zum Gemisch der beiden eine geeignete Menge Kaliumcarbonat, wodurch sich Bicarbonate und kristallisierte Doppelverbindungen bilden. Beim Erkalten scheiden sich dann Kristalle der p—Kresol-Verbindung aus, die durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Man filtriert und behandelt das Filtrat ebenfalls mit Salzsäure zur Gewinnung des o-Kresols.

---

[3]) D.R.P. 53307, 1889.
[4]) D.R.P. 152652.
[5]) D.R.P. 156761, 157616.

Eine von Lederer[6]) angegebene Trennungsmethode beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Kresoxalessigsäure in Benzol sowie der kresoxalsauren Natriumsalze in Wasser. Bei diesem Verfahren erwärmt man 10 Teile Rohkresol mit 9 Teilen Chloressigsäure und 33 Teilen 25%iger Natronlauge etwa 12 Stunden auf 100—120° Nach dem Erkalten erstarrt die Reaktionsmasse zu einem dicken Kristallbrei, aus welchem durch Abpressen o-kresoxalessigsaures Natrium als Lauge abgeschieden wird. Behandelt man nun den abgepressten Kristallkuchen mit Wasser, so geht das m-kresoxalessigsaure Natrium in Lösung, während die p-Verbindung zurückbleibt.

In der Praxis kommen auch verschiedene chemische Methoden zur Darstellung der einzelnen Kresole zur Verwendung.

Man verschmilzt meist Toluolsulfosäuren mit Aetzkali oder man geht von den Toluidinen aus und verkocht deren Diazoverbindungen.

Engelhardt und Latschinow[7]) erhilten o-Kresol auf dem erstgenannten Wege, indem sie o-Toluolsulfosäure mit Kali verschmolzen und es im Kohlensäurestrom zwecks Reinigung destillierten.

Nach einem anderen Verfahren wurde o-Kresol von Kekulé[8]) dargestellt. Er erwärmte ebenso wie Engelhardt und Latschinow das dem Thymol isomere Carvakrol mit Phosphorpentoxyd, wobei ebenfalls Propylen abgespalten aber o-Kresol erzeugt wurde.

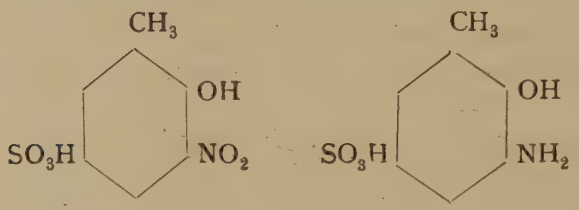
Das o-Kresol findet sich ferner im Buchen- und Fichtenholzteerkreosot und an Schwefelsäure gebunden, im Pferdeharn.

Reines o-Kresol hat einen Schmelzpunkt von 30° und einen Siedepunkt von 190,8°.

---

[6]) D.R.P. 79514.
[7]) Z. 1869, S. 620.
[8]) B. 7, 1006.

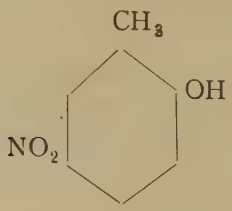
Man kennt von ihm bis jetzt nur je eine Nitro- und Amidokresolsulfosäure von nachstehender Konstitution:



Die 3-Nitro-2-Kresol-5-Sulfosäure[9]) wurde durch vierstündiges Erhitzen von o-Nitro-o-Kresol mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten. Sie kristallisiert in festen Säulen und enthält drei Moleküle Kristallwasser.

Die 3-Amido-2-Kresol-5-Sulfosäure [10]) wurde von den Höchster Farbwerken aus 2-Kresol-5-Sulfosäure durch Nitrieren und darauffolgendem Reduzieren erhalten. Dieselbe Verbindung stellten auch Schultz und Heilbronner dar durch Reduktion der obigen Nitro-Kresolsulfosäure.

p-Nitro-o-Kresol von der Formel



erhielten zuerst Nevile und Winther[11]). Sie diazotierten m-Nitro-o-Toluidin und zersetzten den erhaltenen Diazokörper durch Verkochen, was bei 70 bis 90° erreicht wurde. Dabei schied sich ein braunes Oel ab, das beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Durch Kochen dieses erstarrten

[9]) Schultz, B. 40, 4309.
[10]) D.R.P. 134163.
[11]) B. 15. 2978.

Oeles in alkoholischer Lösung mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Aether wurde der Nitrokörper rein erhalten. Er hatte einen S. P. von 94,6—95°.

Weit leichter und auch sofort nahezu rein erhielten die oben genannten Forscher[12]) den Körper, indem sie m-Nitro-o-Toluidin mit konz. Natronlauge bis zur Lösung kochten und das gebildete Nitrokresol mit Schwefelsäure ausfällten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Aether wurde es gereinigt. Die erzielte Ausbeute erreichte die theoretische.

Der S.P. war 94,6—95°; der Körper war also identisch mit dem nach der erstgenannten Synthese gebildeten.

A. W. Hofmann und W. Miller[13]) erhielten diesen Nitrokörper neben dem o-Produkt durch Eintropfenlassen einer Lösung von 2 Teilen o-Kresol in 2 Teilen Eisessig in ein kalt gehaltenes Gemisch von 3 Teilen Salpetersäure (sp. G. 1,4) und 6 Teilen Eisessig. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, schied sich darin fest ab und wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Den dabei zurückbleibenden Teil, eben das p-Nitro-o-Kresol untersuchten Hofmann und Miller nicht.

Die Kenntnis des letzteren verdanken wir R. Hirsch[14]). Er bewirkte die Nitrierung in der eben beschriebenen Weise bei möglichst tiefer Temperatur. Der Rückstand nach der Wasserdampfdestillation wurde mit einer grösseren Menge Wasser zum Kochen erhitzt und an einem kalten Ort stehen gelassen, wobei sich nach einiger Zeit eine reichliche Kristallisation feiner Nädelchen zeigte. Durch wiederholtes Auskochen wurde die Ausbeute noch verbessert. Der S.P. war bei dem Produkt aus Wasser 82—85°, aus Ligroin 79—80°. Die Ausbeute an p-Produkt war keine besonders gute. Immer entstand mehr die o-Verbindung in überwiegender Menge.

---

[12]) B. 15, 2978.
[13]) B. 14, 567.
[14]) B. 18, 1512.

Experimenteller Teil.

Darstellung von p-Nitro-o-Kresol.

Bei der Nitrierung von o-Kresol wurde nach dem von Herrn Professor Dr. G. Schultz[1]) angegebenen Verfahren gearbeitet, das Heilbronner[2]) zum ersten Male anwendete und das dabei entstehende o-Nitro-o-Kresol zum Gegenstand seiner Arbeit machte.

300 g o-Kresol wurden in 600 g Benzol gelöst und diese Lösung unter Anwendung eines guten Rührwerkes im Laufe von 2 Stunden in 1600 g Salpetersäure von 25° Bé (sp. G. 1,21) bei einer Temperatur von 15—20° einfliessen gelassen. Nachdem die ganze Benzollösung zugegeben war, wurde noch eine Stunde tüchtig weiter gerührt, das Gemisch noch einige Zeit stehen gelassen und mit dem Scheidetrichter die Nitriersäure von der Benzollösung getrennt, was jedoch zuweilen erst nach einer einmaligen Filtration möglich ist, da sich schon oft festes Nitroprodukt ausgeschieden hatte. Den Filtrierrückstand gibt man dann zur Benzollösung. Diese wurde nun mit Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt, wobei sich das Reaktionsprodukt als dunkles Oel am Boden abschied. Gleichzeitig wurde noch vorhandene Nitriersäure entfernt, um bei der nun folgenden Wasserdampfdestillation eine weitere Nitrierung zu verhindern. Nach dem Abgiessen des Wassers wurde die Benzollösung noch zwei- bis dreimal mit Wasser behandelt; dies ist besonders wichtig, um auch jede Spur von Salpetersäure zu entfernen. Hierauf wurde das Nitrierungsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen, so lange bis kein o-Produkt mehr über-

---

[1]) B. 40, 4319.

[2]) Dissertation Heilbronner München 1906.

ging. Zuerst ging nur Benzol über, das getrennt aufgefangen wurde.

Das o-Nitro-o-Kresol schied sich sehr schön und rein in Form gelber Nadeln in der Vorlage ab, die durch laufendes Wasser gekühlt wurde. Die völlige Entfernung dieses Körpers nahm sehr viel Zeit in Anspruch.

Das im Destillationskolben zurückbleibende rohe p-Nitro-o-Kresol bestand aus einer gelbbraunen schmierigen Masse. Zum Zwecke seiner Reinigung wurde letztere in einer grossen Porzellanschale unter Erwärmen mit Natronlauge versetzt, worin sie sich mit braungelber Farbe löste. Mit Salssäure fiel dann die freie Nitroverbindung mit schmutziggelber Farbe aus. Zur weiteren Reinigung wurde nun das so erhaltene Produkt in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle am Rückflusskühler ausgekocht. Nach dem Abnutschen und Erkalten schied sich dann die Nitroverbindung ziemlich rein aus. Eine völlige Reinigung wurde erst erzielt, nachdem der Körper portionsweise in Ligroin in der Wärme gelöst worden war und diese Lösung in ein kaltes Gefäss gegossen wurde Fast augenblicklich kristallisierte die Nitroverbindung in Form hellgelber zu Büscheln vereinigter Nadeln aus. An den Wandungen des Gefässes scheidet sie sich bisweilen auch in Form kleiner Täfelchen ab, denn die Verbindung ist dimorph wie das p-Nitrophenol.

Bei der Nitrierung von Phenol entsteht das o-Nitrophenol meist in überwiegender Menge, die p-Verbindung nur zum geringen Teil. Die gleiche Wahrnehmung wurde auch hier gemacht, es wurde immer weit mehr o-Produkt erhalten. Aus 300 g angewandtem o-Kresol wurden ca. 200 g o-Produkt, was 47% der theoretischen Ausbeute entspricht und nur 50 g reines p-Produkt = 12% der Theorie erhalten.

Bei einem zweiten Nitrierungsversuch wurden wiederum 300 g o-Kresol in 600 g Benzol gelöst und diese Mischung bei Anwendung eines guten Rührwerkes in

1600 g Salpetersäure von 25° Bé einfliessen gelassen, diesmal jedoch bei einer Zeitdauer von 3 Stunden und einer Temperatur von 5—10°. Das Ergebnis war ein besseres. Es wurden 120 g reines p-Nitro-o-Kresol (28% der Theorie) und 230 g von der o-Verbindung (54% der Theorie) erhalten.

Der S.P. der aus Ligroin umkristallisierten p-Verbindung betrug 79—80° und stimmte sonach mit dem von Hirsch angegebenen überein.

In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol löste sich das p-Nitro-o-Kresol leicht, während es in Wasser und Ligroin schwer löslich war. Es war geruchlos im Gegensatz zur o-Verbindung, welche scharf roch, doch besass sie wie diese stark gelb färbende Eigenschaft, was sich beim Arbeiten sehr unangenehm bemerkbar machte, besonders durch völliges Grüngelbwerden der Haare.

Die Kalium- und Natriumsalze kristallisieren in Form messinggelber Blättchen. Das Baryumsalz ist von gelber und das Kalciumsalz von orangegelber Farbe.

Ergebnis der Elementaranalyse.

0,3751 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,7541 g CO_2 und 0,1459 g H_2O.

0,4211 g Substanz gaben bei 720 mm B. und 20° C 35,1 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,90 %	54,62 %
H	4,57 „	4,32 „
N	9,14 „	8,97 „

Die p-Verbindung wurde auch noch nach der in der Einleitung (Seite 11) angegebenen Methode dargestellt, indem 25 g m-Nitro-o-Toluidin mit ziemlich konzentrierter Natronlauge unter Kochen gelöst wurden und aus dem entstandenen Natronsalz das p-Nitro-o-Kresol mittels Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wurde. Das Produkt fiel dabei ziemlich rein aus. Es wurde zwecks weiterer

Reinigung in Alkohol gelöst, mit Tierkohle ausgekocht und dann nochmals aus Ligroin umkristallisiert.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt hatte dieselben Eigenschaften wie das nach der ersten Methode erhaltene. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Aus 25 g Ausgangsprodukt wurden 22 g reines p-Nitro-o-Kresol erhalten.

Reduktion des Nitrokörpers.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhielten Nevile und Winther[3]) das blassrot gefärbte salzsaure Salz von p-Amido-o-Kresol, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die freie Amidoverbindung konnte durch Zusatz von Ammoniak erhalten werden, war aber sehr zersetzlich an der Luft.

---

[3]) Nevile und Winther, B. 15, 29 79.

Sulfurierungsversuche mit Nitro-o-Kresol.

Durch Behandeln des p-Nitro-o-Kresols mit verdünnter Schwefelsäure trat weder in der Kälte noch in der Wärme eine Veränderung der Substanz ein.

Konzentrierte Schwefelsäure löste den Körper in der Kälte nicht, beim Erwärmen jedoch mit gelber Farbe, die allmählich dunkler und schliesslich braun wurde unter teilweiser Verkohlung der Substanz. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser schied sich wieder unverändertes Nitrokresol ab. Auch nach längerem Rühren und Stehenlassen mit konzentrierter Schwefelsäure konnte keine Sulfurierung bemerkt werden.

Bei Anwendung eines Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter und rauchender Schwefelsäure (25% SO_3) trat bei leichtem Erwärmen ebenfalls Lösung ein unter allmählicher Dunkelrotfärbung. Hierbei zersetzte sich der Nitrokörper unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Beim Eingiessen auf Eis schied sich unverändertes Nitrokresol nicht mehr ab; es bildete sich eine klare, dunkelrote Lösung.

Rauchende Schwefelsäure auf eine grössere Menge des Nitrokörpers gebracht, bewirkte eine so starke Wärmeentwicklung der Substanz, dass sie unter Verkohlung explosionsartig herausgeschleudert wurde.

Diese gewaltsame Zersetzung konnte jedoch vermieden werden, wenn man das Nitrokresol allmählich unter Schütteln in die rauchende Schwefelsäure eintrug, wobei bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad Lösung zu einer dunkelroten öligen Flüssigkeit eintrat, ebenfalls unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Auf Eis gegossen bildete sie eine klare dunkelrote Lösung.

Auf diese Erfahrungen gestützt, wurde nun eine grössere Menge von p-Nitro-o-Kresol mit einem Gemisch gleicher Teile gewöhnlicher konzentrierter und rauchender Schwefelsäure in der Wärme behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und die erhaltene

dunkelrote Lösung mit Baryumkarbonat in einer Porzellanschale neutralisiert, wobei Farbenumschlag in Gelb eintrat. Die Hauptmenge des gebildeten Baryumsulfats wurde durch Dekantieren von der Lösung getrennt, hierauf wurde zur vollständigen Trennung noch filtriert und das erhaltene Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, um das Baryumsalz der ev. entstandenen Sulfosäure zu erhalten. Es war jedoch nie möglich, einen kristallisierten Körper aus dem Abdampfungsrückstand zu bekommen, immer wurde eine fadenziehende, amorphe Masse erhalten. Auch nach dem Ausfällen des Baryums mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure und Abfiltrien des Baryumsulfats konnte aus dem Filtrat kein kristallisiertes Produkt erhalten werden, es verblieb wie oben auch nach dem Eindampfen ein amorpher fadenziehender Rückstand, sodass die Versuche aufgegeben wurden.

Es konnte somit festgestellt werden, dass sich das p-Nitro-o-Kresol nicht in der Weise sulfurieren lässt wie die entsprechende o-Verbindung. Durch die Schwefelsäure scheint eine weitgehende Veränderung des Moleküls eingetreten zu sein, es erschien mir deshalb zweckmässig, das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch irgend ein Radikal zu ersetzen.

Herstellung des p-Nitro-o-Acetylkresols.

Eine bestimmte Menge des p-Nitro-o-Kresols wurde nach guter Trocknung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Dabei bildete sich eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die mit Wasser versetzt, beim Schütteln zu langen, glänzenden, fast weissen Nadeln erstarrte. Eine Acetylierung hatte somit stattgefunden. Der S.P. betrug 61°.

Sulfurierungsversuch des p-Nitro-o-Acetylkresols.

Verdünnte Schwefelsäure wirkte in der Kälte überhaupt nicht auf die Acetylverbindung ein, beim Erwärmen

fand eine ganz allmähliche Zersetzung statt unter Freiwerden von Essigsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkte verseifend ein unter langsamer Dunkelfärbung beim Erwärmen.

Rauchende Schwefelsäure bewirkte eine augenblickliche Zersetzung.

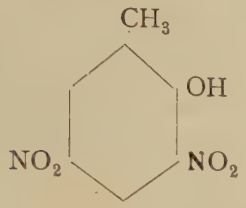
Da die Acetylgruppe so leicht durch Schwefelsäure wieder angespalten wurde, wurde versucht, einen Aether des p-Nitro-o-Kresols herzustellen.

Aetherifizierungsversuch des p-Nitro-o-Kresols.

Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge vom Kaliumsalz des p-Nitro-o-Kresols mit absolutem Alkohol übergossen, die berechnete Menge Jodaethyl hinzugefügt und zwei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Eine Reaktion war dabei nicht eingetreten. Nun wurde der Versuch in der Weise abgeändert, dass die abgewogenen und berechneten Mengen in einer Druckflasche einige Stunden im siedenden Wasser erhitzt wurden, wobei aber ebenso wenig Aetherifizierung stattfand. Auch die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Nitrokresolnatrium in alkoholischer Lösung unter langsamem Erwärmen hatte nicht den gewünschten Erfolg.

Da das p-Nitro-o-Kresol sich gegen Sulfurierungsversuche so widerstandsfähig zeigte, wandte ich mich nun zum 3,5-Dinitro-o-Kresol.

Herstellung des 3,5-Dinitro-o-Kresols.



Am leichtesten ist diese Verbindung zu erhalten, beim Nitrieren von o-Kresol mit konzentrierter Salpetersäure[4]) in der Wärme oder durch abermaliges Nitrieren von Mononitro-o-Kresol. Bei Anwendung der o-Verbindung war die Einwirkung der Salpetersäure eine viel bessere als bei Verwendung der p-Verbindung. Im ersteren Falle war die Ausbeute sehr gut. Aus 200 g o-Verbindung, die nach und nach nitriert wurden, wurde ungefähr die gleiche Menge Dinitroverbindung erhalten, was einer Ausbeute an 76,1% entspricht.

Das p-Nitro-o-Kresol reagierte anfangs überhaupt nicht mit konzentrierter Salpetersäure. Beim Erwärmen trat dann auch nur eine schwache Reaktion ein. Die entsprechende o-Verbindung aber trat schon nach gelindem Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure in Wirkung. Die Nitrierung verlief dann ziemlich stürmisch. Man darf aber nicht zu lange erhitzen, weil sonst Oxydation stattfindet. Das gebildete Dinitrokresol giesst man dann in Wasser, worin es sich ausscheidet und kristallisiert es erst aus Alkohol und zur weiteren Reinigung nochmals aus Ligroin um. Da es in letztgenanntem Lösungsmittel sehr schwer löslich ist, so findet eine schnelle Abscheidung in Form kleiner gelber Nadeln statt.

Das 3,5-Dinitro-o-Kresol ist stark gelbfärbend, leicht löslich in Alkohol ud Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser und hat einen S.P. von 85°.

---

[4]) Nölting, Salis A. ch. (6) 4, 105.

Ergebnis der Elementaranalyse.

0,5124 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,7905 g CO_2 und 0,1272 g H_2O.

0,1890 g Substanz gaben bei 721 mm. B. und 15° C 24,4 ccm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,43 %	42,08 %
H	3,04 „	2,75 „
N	14,14 „	14,26 „

Um auf einfachere Weise 3,5-Dinitro-o-Kresol zu erhalten, wurde von Herrn Professor Dr. G. Schultz 3,5-Dinitro-o-Kresolkalium in grösserer Menge freundlichst zur Verfügung gestellt.

Dasselbe wurde mit Wasser erwärmt. Durch Versetzen mit Salzsäure wurde dann das 3,5-Dinitro-o-Kresol erhalten. Da das Produkt aber immerhin noch ziemlich unrein ausfiel, wurde es zuerst in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und der wieder ausgeschiedene Dinitrokörper hierauf nochmals aus Ligroin umkristallisiert. Sein S.P. betrug 86°, stimmte also fast mit dem des ersten Produktes überein. Eine Elementaranalyse bewies ebenfalls, dass ein Dinitrokörper vorlag.

Ergebnis der Elementaranalyse.

0,2382 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3678 g
0,3154 g Substanz gaben bei 720 mm und 18°C. 40,3 ccm. N.
CO_2 und 0,0574 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	42,42 %	42,11 %
H	3,04 „	2,67 „
N	14,14 „	13,90 „

Oxydationsversuche von 3,5-Dinitro-o-Kresol

1. Mit Salpetersäure.

Erhitzt man Dinitrokresol noch längere Zeit mit konzentrierter Salpetersäure, so findet schliesslich Oxydation

statt unter Aufspaltung des Ringes und Bildung von Oxalsäure. Darauf beruht auch das Verfahren von F. Raschig[5]) in Ludwigshafen, m-Kresol in Kresolgemischen quantitativ zu bestimmen, denn nur dieses bildet ein Trinitrokresol. Bei Ausführung dieser Analyse findet jedoch zuerst eine Sulfurierung des Kresolgemisches statt, worauf das Ganze möglichst schnell bei Gegenwart eines Ueberschusses von Salpetersäure auf die Siedetemperatur von 110—115° erhitzt wird, das gebildete Trinitrokresol in Wasser gegossen und zum Kristallbrei erstarren gelassen wird, den man auswäscht, trocknet und wägt.

2a. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Eine abgewogene Menge des Nitrokörpers wurde mit einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung tropfenweise unter Erwärmen versetzt. Es schied sich reichlich Braunstein ab, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde nun auf dem Wasserbad eingedampft und der gelbe Rückstand mit Salzsäure versetzt, wobei sich unverändertes Dinitrokresol wieder abschied ,das umkristallisiert, getrocknet und gewogen wurde. Es ergab sich eine beträchtliche Gewichtsverminderung, Kiliumpermanganat wirkte also nur verbrennend ein.

b. Bei dem Oxydationsversuch in neutraler Lösung, durch Zugabe eines geringen Ueberschusses von Magnesiumsulfat, sowie

c) in saurer Lösung durch Schwefelsäurezusatz konnte auch nur eine verbrennende Wirkung des Kaliumpermanganats konstatiert werden.

3. Mit Chromsäure.

Bei Anwendung von Chromsäure und Eisessig fand eine völlige Aufspaltung des Ringes unter Oxydation zu Kohlendioxyd und nitrosen Gasen statt. Es trat dabei eine augenblickliche Grünfärbung ein.

---

[5]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1900, H. 31, S. 759.

Versuch, die Hydroxylgruppe von 3,5-Dinitro-o-Kresol durch Clor zu ersetzen.

Bekanntlich entsteht beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Phosphorpentachlorid Pikrylchlorid,[6]) indem die Hydroxylgruppe durch die Chlorgruppe ersetzt wird.

Aehnlich wurde mit dem Dinitrokresol verfahren. Nach innigem Mischen des trockenen Nitrokörpers mit der doppelten Menge von Phosphorpentachlorid wurde in einem Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die ganze Masse verflüssigte. Darauf wurde noch einige Zeit in gelindem Sieden erhalten und das gebildete Oxylchlorid abdestilliert. Als Rückstand verblieb eine dicke, fadenziehende, dunkelbraune Masse, die mit Wasser behandelt wurde, um noch vorhandenes Phosphorpendachlorid zu zersetzen. Aus diesem Reaktionsprodukt war ein einheitlicher kristallisierter Körper nicht zu isolieren. Die Masse selbst war in Aether löslich, schied sich jedoch in gleicher Form wieder ab. Aus der alkoholischen Lösung schied sich bei Zusatz von Wasser ein gelber, fein verteilter, unfiltrierbarer Niederschlag aus, der jedoch nach dem Verdunsten des Alkohols wieder die oben genannte Form annahm.

---

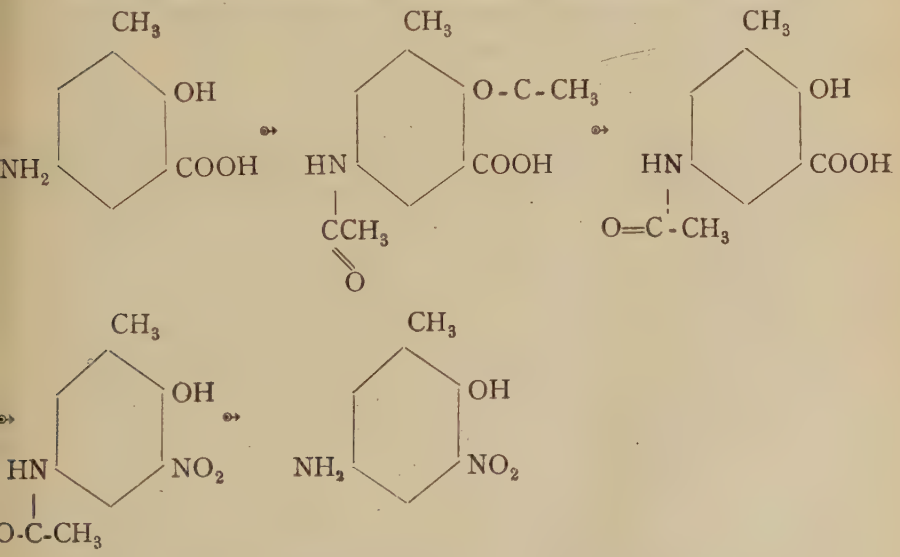
[6]) Pisan i,A. *92, 326,* chem. J. pr. (2) 1, 145.

Reduktion des 3,5-Dinitro-o-Kresols.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure[7]) entsteht das 3,5-Diamino-o-Kresolchlorhydrat. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, was immer erst nach vielen Stunden beendet ist, erhält man die rötlich gefärbte Lösung, aus der nach dem Eindampfen das salzsaure Salz auskristallisiert. Es besteht aus einer rötlich weissen Kristallmasse, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die freie Base ist sehr leicht zersetzlich unter Verharzen an der Luft.

Es kann aber auch nur eine der beiden Nitrogruppen durch die Amidogruppe ersetzt werden und zwar sind dann zwei Möglichkeiten vorhanden.

Das 3-Nitro-5-Amido-o-Kresol erhielten Nietzki und Ruppert[8]), indem sie o-Kresotinsäure mit Essigsäureanhydrit unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat acetylierten und das dabei entstandene Diacetyl-



[7]) Nölting und Salis, A. ch. (6) 4, 112. Bl. (3) 17, 206.
[8]) B. 23, 3477.

derivat mit verdünnter Natronlauge erwärmten, wobei die am Hydroxyl befindliche Acetylgruppe verseift wurde. Säuren fällten jetzt aus der Lösung die Monoacetylverbindung. Beim Nitrieren derselben am besten gelang diese Reaktion durch Erwärmen der Acetylverbindung mit Eisessig unter tropfenweisem Zusatz von rauchender Salpetersäure — wurde die Carboxylgruppe abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein dicker gelber Körper aus, das Monoacetylamidonitrokresol. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das Acetylderivat verseift. Das entstandene Amidonitrokresol kristallisierte aus Alkohol in langen braunen Nadeln vom S.P. 118.

Das 3-Amido-5-Nitro-o-Kresol stellte zuerst P. Cazeuneuve[9]) dar durch Reduktion von 3,5-Dinitro-o-Kresol mittels Schwefelammonium. Das erhaltene Produkt hatte den S.P. von 165° und kristallisierte in rotbraunen Nadeln. Da der Körper nicht näher untersucht worden war, wurde der Versuch wiederholt und dabei in folgender Weise verfahren:

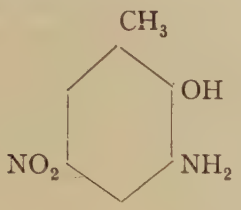
In die stark ammoniakalische heisse Lösung des Dinitrokresols wurde solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich die ganze Lösung tief dunkel färbte unter Erstarren der ganzen Masse und Abscheidung von Schwefel. Es wurde nun Wasser zugegeben und erwärmt, wobei in der Hauptsache Lösung eintrat, der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft, wobei ein braungefärbter Rückstand verblieb. Durch mehrmaliges Umkristallisieren desselben aus Wasser unter gleichzeitigem Kochen mit Tierkohle konnte das Produkt rein erhalten werden.

Aus Wasser kristallisierte das 3-Amido-5-Nitro-o-Kresol in langen, rotbraunen Nadeln vom S.P. 160°. Die Ausbeute war immer eine sehr gute, ca. 70% der theoretischen. Etwas verbessert wurde sie noch, wenn die

[9]) Bl. (3) 17, 206.

Reduktion in alkoholisch ammoniakalischer Lösung vorgenommen wurde.

Die Verbindung von der Formel:



bildet mit Alkalien dunkelrot gefärbte kristallisierbare Salze. Sie ist in Wasser und Alkohol mit gelbroter, in Aceton und Chloroform mit gelber Farbe löslich. In Aether löst sie sich schwer mit gelber und in Benzol schwer mit blassgelber Farbe. In Ligroin ist sie unlöslich.

Das salzsaure Salz stellt eine blassrote, asbestähnliche Verbindung dar, die in Alkohol löslich und in Aether unlöslich ist. Fast weiss erhält man das Produkt, wenn man es aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether wieder abscheidet.

Ergebnis der Elementaranalyse.

0,2846 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5185 g CO_2 und 0,1109 g H_2O.

0,1757 g Substanz gaben bei 726 mm und 17° C. 25,9 ccm N.

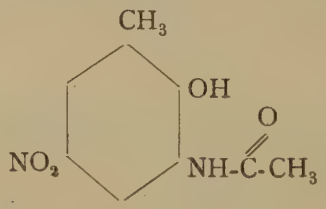
	Berechnet:	Gefunden:
C	50,0 %	49,68 %
H	4,76 „	4,32 „
N	16,60 „	16,25 „

Acetylierung des Nitroamidokörpers.

Gab man zu dem 3-Amido-5-Nitro-o-Kresol Essigsäureanhydrid und schüttelte etwas um, so trat eine augenblickliche Reaktion ein. Die vorher rotbraune Masse verwandelte sich in einen dicken, gelben Brei. Nach dem Abnutschen der Kristallmasse wurde dieselbe in Alkohol gelöst und mit Tierkohle zwecks Reinigung gekocht. Aus der alkoholischen Lösung schied sich die Acetylverbindung in Form von schönen gelben glänzenden Nadeln ab. Der S.P. betrug 210°.

Eine Bestimmung der Essigsäure auf titrimetischem Wege durch Versetzen der Acetylverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure und Ueberdestillieren der in Freiheit gesetzten Essigsäure mit Wasserdämpfen gelang nicht, da auch die Nitroverbindung teilweise mit überging und damit ungenaue Resultate erhalten wurden.

Die Verbrennungsanalyse stimmte auf eine Monoacetylverbindung von der Formel:



Ergebnis der Elementaranalyse.

0,2121 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3975 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.

0.3472 g Substanz gaben bei 18° und 720 mm B. 41,47 ccm N.

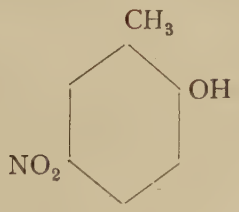
	Berechnet:	Gefunden:
C	51,43 %	51,11 %
H	4,76 „	4,32 „
N	13,13 „	12,99 „

Diazotierung des 3-Amino-5-Nitro-Kresols.

Die schwefelsaure Lösung des Aminonitrokresols wurde unter Eiskühlung solange mit Natriumnitrit tropfenweise versetzt, bis mit Jodstärkepapier freie salpetrige Säure nicht mehr nachzuweisen war. Dabei schied sich die Diazoverbindung in Form eines schönen, hellgelben, dicken Niederschlages ab. Dieser wurde abfiltriert und ausgewaschen. Er liess sich bei ca. 80° noch unverändert trocknen, explodierte aber bei höherem Erhitzen. Beim Liegen am Lichte färbte sich der gelbe Körper an der Oberfläche rot, am schönsten in trockenem Zustande. Beim Verkochen unter Zusatz von Schwefelsäure verwandelte er sich in eine rotbraune amorphe Masse, die aus keinem der bekannten Lösungsmittel in kristallisierter Form erhalten werden konnte. Das erwartete Brenzkatechinderivat hatte sich also bei der Verkochung nicht gebildet, was überdies auch noch eine Verbrennung bewies, denn die erhaltenen Werte stimmten in keiner Weise mit dem theoretischen überein. Mit Wasserdampf war nichts flüchtig.

Kochen mit Alkohol bewirkte keine Veränderung des Diazokörpers, er löste sich in demselben auf und schied sich unverändert wieder ab.

Wurden jedoch zur alkoholischen Lösung einige Tropfen Alkalilauge zugegeben, so wurde die Diazogruppe abgespalten. Nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern der Lösung schied sich ein gelber Körper ab, der als Mononitroverbindung erkannt wurde von der Formel:



Es war dies derselbe Körper, der anfangs bei der Nitrierung von o-Kresol erhalten wurde und der bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückblieb.

Ergebnis der Elementaranalyse.

0,1826 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3659 g CO_2 und 0,0683 g H_2O.

0,2452 g Substanz gaben bei 722 mm B. und 18° C. 20,84 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,90 %	54,68 %
H	4,57 „	4,16 „
N	9,14 „	9,27 „

Anwendung der Sandmeyer'schen Reaktion auf das 3-Amino-5-Nitro-o-Kresol.

Um den Versuch zu machen, die Amidogruppe durch Chlor zu ersetzen, wurde das Aminonitrokresol in salzsaure Lösung diazotiert. Hierauf wurde der erhaltene Diazokörper zu einer heissen, salzsauren Kupferchlorürlösung langsam hinzugegeben. Diese Mischung wurde dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei sich in der Vorlage ein gelblich weisser, in schönen glänzenden Nadeln kristallisierter Körper abschied.

Nach dem Abfiltrieren wurde er zur Reinigung nochmals umkristallisiert, am besten gelang dies aus Ligroin.

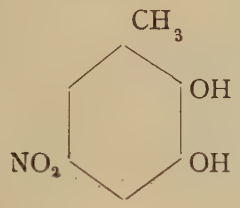
Die Ausbeute war gut. Aus 10 g angewandtem Aminonitrokresol wurden 7 g dieses weissen Körpers erhalten. Der S.P. betrug 121°.

Chlor war in die Verbindung nicht eingetreten, was durch eine Elementaranalyse bewiesen werden konnte.

In reinem Zustande war der Körper fast weiss. In kaltem Wasser war er schwer löslich. Bei Verwendung von Leitungswasser trat eine intensive Grüngelbfärbung

auf, herrührend von Salzbildung mit dem im Leitungswasser vorhandenen Kalk. Bei Verwendung von Alkalien trat diese Färbung noch viel intensiver auf und verschwand augenblicklich bei Zusatz geringer Mengen von Schwefel- oder Salzsäure. Der Körper besass also saure Eigenschaften.

Die Verbindung stimmte auf ein Brenzkatechinderivat, dem dann folgende Konstitution zukommen würde:



Ergebnis der Elementaranalyse.

0,1495 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,2699 g CO_2 und 0,0607 g H_2O.

0,1324 g Substanz gaben bei 19,5° und 719 mm B. 10,16 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,70 %	49,24 %
H	4,14 „	4,51 „
N	8,28 „	8,31 „

Schlusswort.

Die Nitrierung des o-Kresols ging glatt von statten, doch zeigte ich, dass der p-Nitrokörper immer in weit geringerer Menge entstand als die o-Verbindung. Bemerkenswert war dabei die Erscheinung, dass geringere Konzentration und niederere Reaktionstemperatur der Salpetersäure begünstigend auf die Bildung von p-Nitrokresol einwirkten, wie dies allgemein bei der Nitrierung von Phenolen beobachtet werden kann.

So liess Hofmann[1]) einerseits auf stark abgekühltes Phenol konzentrierte Salpetersäure einwirken, andererseits destillierte er mit Wasser verdünntes Phenol mit gewöhnlicher Salpetersäure. In beiden Fällen bekam er schlechte Ausbeuten an o-Nitrophenol, dagegen überhaupt kein p-Nitrophenol.

Fritsche[2]) löste Phenol in viel heissem Wasser, gab verdünnte Salpetersäure hinzu und destillierte etwa den dritten Teil ab. Geringe Mengen blieben dabei als p-Nitro-Verbindung zurück, der Hauptsache nach hatten sich o-Nitro-Phenol und Zersetzungsprodukte gebildet.

Aehnliche Resultate fand auch der schon erwähnte R. Hirsch[3]) (S. 11) bei der Nitrierung von o-Kresol. Er nitrierte in essigsaurer Lösung unter Verwendung einer Salpetersäure vom sp. G. 1,4 bei 25° und erhielt kein p-Nitro-Kresol, bei —15 bis +10° erhielt er 42% o-Nitro-Kresol und 7% p-Nitro-Kresol.

Auffallend war ferner die Tatsache, dass p-Nitro-o-Kresol weit beständiger gegen Salpetersäure war als

---

[1]) Beilst. II, 678, A. 103, 347.
[2])B. 13, 416.
[3]) B. 18, 1512, Beilst. II, 739.

die o-Verbindung. Letztere reagierte schon bei schwachem Erwärmen unter allmählicher Bildung von Dinitro-o-Kresol, während die p-Verbindung bei höherer Temperatur kaum eine Einwirkung zeigte. Schwarz[4]) machte dieselbe Wahrnehmung bei o- und p-Nitro-m-Kresol. Ist die p-Stellung zur Hydroxylgruppe mit der Nitrogruppe besetzt, so wirkt diese scheinbar schützend gegen oxydierende Einflüsse, es fand auch bei den Oxydationsversuchen von 3,5-Dinitro-o-Kresol nur Aufspaltung des Ringes statt, meist unter Bildung von Kohlendioxyd und nitrosen Gasen.

Auch bei den Sulfurierungsversuchen zeigte sich das p-Nitro-o-Kresol sehr widerstandsfähig. Es vermochte überhaupt erst ein Gemisch von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure einzuwirken, doch nicht unter Bildung einer Sulfosäure, vielmehr schien eine weitgehende Veränderung des Moleküls einzutreten. Die Zahl und Lage der sauren Gruppen verursachte scheinbar diesen Widerstand eine Sulfogruppe aufzunehmen und der dann schliesslich zur Sprengung des Ringes führte.

---

[4]) Dissertation Schwarz München 1908.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	7
Experimenteller Teil	13
p-Nitro-o-Kresol	14
Reduktion des Nitrokörpers	17
Sulfurierungsversuche von p-Nitro-o-Kresol	18
p-Nitro-o-Acetylkresol	19
Sulfurierungsversuche des p-Nitro-o-Acetylkresols	19
Aetherifizierungsversuche des p-Nitro-o-Acetylkresols	19
3,5 Dinitro-o-Kresol	21
Oxydationsversuche von 3,5 Dinitro-o-Kresol	22
Chlorierungsversuche von 3,5 Dinitro-o-Kresol	24
Reduktion von 3,5 Dinitro-o-Kresol	25
Acetylierung des Nitroamidokörpers	28
Diazotierung des Nitroamidokörpers	29
Sandmeyer'sche Reaktion	30
Schlusswort	32